

## METHOD FOR PRODUCING POLYKETONE

Patent number: JP2002317044  
Publication date: 2002-10-31  
Inventor: KOMATSU TAKASHI; TANIGUCHI TATSU  
Applicant: ASAHI KASEI CORP  
Classification:  
- international: C08G67/02  
- european:  
Application number: JP20010119734 20010418  
Priority number(s):

## Abstract of JP2002317044

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a polyketone, comprising copolymerizing carbon monoxide with an ethylenic unsaturated compound in the presence of a catalyst in a specific liquid medium, by which the polyketone having a high mol.wt. can be produced in a high yield.

**SOLUTION:** This method for producing the polyketone, comprising copolymerizing the carbon monoxide with the ethylenic unsaturated compound in a liquid medium in the presence of an organic metal complex catalyst comprising (a) the compound of a transition metal in the group 9, 10 or 11 and (b) ligands each having an atom in the group 15 is characterized by using as the liquid medium a liquid medium which comprises water and water-soluble organic solvents and has a water concentration of 1 to 10,000 ppm, wherein the water concentration is represented by numerical expression (1): water concentration (ppm) = [water concentration (g)]/[volume (ml) of all water-soluble organic solvents + volume (ml) of water] × 10<sup>6</sup> (1) (the volumes of the organic solvent and the water are values at 25 deg.C, respectively). Thereby, the polyketone having a high mol.wt. and useful as an industrial material can be produced in a high yield in a short time and at a low cost.

$$\text{水の濃度(ppm)} = \frac{\text{水の重量 (g)}}{\text{全水溶性有機溶媒の体積 (ml) + 水の体積 (ml)}} \times 10^6 \quad (1)$$

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-317044

(P2002-317044A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 67/02		C 0 8 G 67/02	4 J 0 0 5
// D 0 1 F 6/76		D 0 1 F 6/76	Z 4 L 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-119734(P2001-119734)

(22) 出願日 平成13年4月18日 (2001. 4. 18)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小松 隆志

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社内

(72) 発明者 谷口 龍

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AB01 BB01 BB04

4L035 BB04 BB06 BB10 BB15 BB17

BB22 BB66 BB69 BB81 BB89

BB94 EE08 GG02 GG04 HH03

(54) 【発明の名称】 ポリケトンの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (a) 第9族、第10族又は第11族遷移金属化合物及び(b) 第15族の原子を有する配位子からなる有機金属錯体触媒の存在下に、液状媒体中で一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを共重合させてポ

リケトンを製造する際に、液状媒体として、数式(1)で示される水の濃度が1~10000ppmである水溶性有機溶媒と水とからなる液状媒体を用いる。

【数1】

$$\text{水の濃度(ppm)} = \frac{\text{水の質量 (g)}}{\text{全水溶性有機溶媒の体積 (ml) + 水の体積 (ml)}} \times 10^6 \quad (1)$$

(式中、有機溶媒及び水の体積は25℃における値である)

【効果】 産業用資材として極めて有用な、高い分子量

を有するポリケトンを、高収量で、短時間に、安価に製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 第9族、第10族又は第11族遷移金属化合物及び(b) 第15族の原子を有する二座配位子からなる有機金属錯体触媒の存在下に、液状媒体中で一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを共重合させ

水の質量 (g)

$$\text{水の濃度(ppm)} = \frac{\text{全水溶性有機溶媒の体積 (ml) + 水の体積 (ml)}}{\text{水の質量 (g)}} \times 10^6 \quad (1)$$

全水溶性有機溶媒の体積 (ml) + 水の体積 (ml)

(式中、有機溶媒及び水の体積は25℃における値である)

【請求項2】 水と水溶性有機溶媒からなる液状媒体中の水の濃度が50～8000ppmであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン製造方法。

【請求項3】 水と水溶性有機溶媒からなる液状媒体中の水の濃度が100～5000ppmであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン製造方法。

【請求項4】 (a) 第9族、第10族又は第11族遷移金属化合物、(b) 第15族の原子を有する二座配位子及び(c) pKaが4以下である無機酸の陰イオンからなる触媒を用いて、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを共重合させることを特徴とする請求項1記載のポリケトン製造方法。

【請求項5】 第15族の原子を有する二座配位子が、1, 3-ビス[(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン又は1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン製造方法。

【請求項6】 第15族の原子を有する二座配位子が、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン製造方法。

【請求項7】 pKaが4以下の無機酸が硫酸であることを特徴とする請求項4記載のポリケトン製造方法。

【請求項8】 水溶性有機溶媒が、 $R_1-OH$ 、 $NR_1R_2R_3$ 、 $R_1R_2C=O$ 、 $R_1-O-R_2$ 及び $R_1-CONH-R_2$  ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はH又は有機基) から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のポリケトン製造方法。

【請求項9】 水溶性有機溶媒がメタノールであることを特徴とする請求項1記載のポリケトン製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリケトン製造方法に関する。更に詳しくは、触媒の存在下に、特定の液状媒体中で一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを共重合させて高分子量のポリケトンを高収量で製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物と

てポリケトン製造する方法であって、液状媒体が水溶性有機溶媒と水とからなり、液状媒体中における、数式(1)に示す水の濃度が1～10000ppmであることを特徴とするポリケトン製造方法。

## 【数1】

の共重合体、特に、一酸化炭素由来の繰返し単位とエチレン性不飽和化合物由来の繰返し単位が実質的に交互に連結した構造のポリケトンは、機械的性質及び熱的性質に優れ、耐摩耗性、耐薬品性、ガスバリア性も高く、さまざまな用途に有用な材料である。この完全交互共重合ポリケトン高分子量は、より高い機械的及び熱的性質を有し、経済性の優れたエンジニアリングプラスチック材として有用であると考えられる。殊に、耐摩耗性の高さから自動車のギア等の部品、耐薬品性に優れることから化学輸送のパイプのライニング材等、ガスバリア性の高さから軽量ガソリタンク等に利用可能である。更に、固有粘度が2以上の超高分子量ポリケトンを繊維に用いた場合、高倍率の延伸が可能となり、延伸方向に配向した高強度・高弾性率を有する繊維として、ベルト、ゴムホースの補強材やタイヤコード、コンクリート補強材等、建築材料や産業資材用途に極めて適した材料となる。

【0003】 ポリケトン製造法としては各種のものが知られており、例えば、米国特許第3984388号明細書には、シアン化ニッケル又はニッケル錯塩を触媒に用いて、ヘキサフルオロイソプロパノール等の溶媒中で一酸化炭素と $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる方法が、米国特許第3689460号明細書には、アセトニトリル等の溶媒中でテトラキストリアリールホスフィンパラジウムを触媒に用いる方法が、欧州特許第470759号明細書には、トルエン等の溶媒中でニッケル化合物と2-メルカプト安息香酸等の二座配位子からなる触媒を用いる方法がそれぞれ開示されている。しかし、これらの方法においては触媒当りのポリケトン収量が低いという問題があった。

【0004】 この点を改良するために、欧州特許第319083号明細書や米国特許第4925917号明細書等では、リン二座配位子を用いてポリケトン収量を飛躍的に向上させている。これらの明細書では、メタノール等の溶媒中でパラジウム化合物と1, 3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと酸の陰イオンからなる触媒を用いる方法が開示されており、特開平5-202184号公報には、これらの触媒を気相重合に適用する方法が開示されている。これらの方法は、触媒当りのポリケトン収量を実用レベルまで改良しているという点で優れた方法であるが、得られるポリ



ケトンの分子量は低いものであった。更なる収量の増大方法として、例えば、特開平4-216824号公報には、より酸性度の高い酸を用いることによりポリケトンの収量が向上することが記載されている。しかしながら、この方法によると、かえってポリマーの分子量が低下するという問題があった。

【0005】特開平8-2669192号公報には、コバルトカルボレート等の硼素化合物とパラジウム及び1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンからなる触媒を用いて重合する方法が開示されている。この触媒を用いた場合、溶液重合では収量、分子量ともに高くはないが、気相重合を行うと触媒当りのポリケトンの収量はかなり高くなる。しかしながら、得られたポリケトンの分子量が低く、5時間重合を行ってようやくポリケトンの固有粘度が2に到達する程度である。また金属の硼素化合物は高価であり、経済的にも問題があった。

【0006】欧州特許第239145号明細書、同第245893号明細書等には、パラジウムやリン二座配位子及び酸の陰イオンに加えて、助触媒としてキノン、有機酸化剤あるいは芳香族ニトロ化合物を用いる方法が開示されているが、これらの方法にあっても高分子量のポリマーを効率的に得るという課題は解決されていない。重合反応溶媒の観点からもさまざまな報告があるが、ポリケトンの収量が実用レベルであるのは欧州特許第319083号明細書や米国特許第4925917号明細書等が開示されているように、メタノールが最も好ましいようである。メタノール以外には、特開平2-180926号公報に、非プロトン性極性液体と水との混合溶媒中で、パラジウムと1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと陰イオンとからなる触媒を用いて重合を行うに際して、ある特定の非プロトン性極性液体と水との混合媒体を用いて重合を行うと、水を用いないときに比べ触媒当りのポリケトンの収量が実用レベルまで高くなることが開示されている。また、特開平5-202184号公報には、パラジウムと1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと陰イオンとからなる触媒を少量の水でポリケトンに含浸する気相重合が開示されている。

【0007】また、例えば、国際公開00/68296号パンフレットには、水溶性リン二座配位子とパラジウムと陰イオンとからなる水溶性触媒による水中又は水と有機溶媒の混合溶媒中での重合方法が開示されている。しかし、いずれの方法にも高分子量のポリケトンが得られたという記載はない。以上の方法においては、触媒当りのポリケトンの収量は実用レベルであるが、ポリケトンの分子量の増大速度が小さく、実用的な機械的性質を発揮するに十分な分子量まで高めるためには長時間の重合操作が必要であるという欠点を抱えていた。

【0008】一方で、高い機械的及び熱的性質を発揮す

るまでに高分子量のポリケトンを得る方法として、欧州特許第319083号明細書には、パラジウムと1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと陰イオンとからなる触媒を用い、低い温度で重合する方法が開示されている。特開平4-227726号公報には、パラジウムと2-(2,4,6-トリメチルベンゼン)-1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと陰イオンからなる触媒を用いる方法が、特開平5-140301号公報には、パラジウムと2-ヒドロキシ-1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと陰イオンとからなる触媒を用いる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法によると、触媒当りのポリケトンの収量が低く、かつ、リン二座配位子の合成方法が難しく、高価であるため経済的に問題があった。

【0009】安価な触媒を用いて高分子量のポリケトンを得る方法として、特開平6-510552号公報には、パラジウムと1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンとボロン系弗化物のアニオンとからなる触媒を用い、tert-ブタノール溶媒中で重合する方法が開示されている。この方法によると、高分子量のポリケトンが得られるものの、触媒当りのポリケトンの収量が極めて低く、結果としてポリケトンのコストは高くなってしまいう問題があった。

【0010】経済的に高分子量のポリケトンを高収量で得る方法として、特開平8-283403号公報には、メタノールと1~50容量%の水との混合溶媒中で重合を行う方法が開示されている。この方法においては、パラジウム等の第10族金属源と1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンと無機酸の陰イオンとからなる触媒が用いられている。特に、水を17容量%含むメタノール溶媒中、酢酸パラジウムと1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンとリンタングステン酸を用いると、85℃、エチレンと一酸化炭素等モル混合ガス4.8MPaにおいて30分間の重合反応で、固有粘度が1.36のポリマーが得られ、そのときの触媒活性は5.7kg/g-Pd・hrである。同混合溶媒でリンタングステン酸の代わりに硫酸を用いると触媒活性は9.5kg/g-Pd・hrである。この方法によると高触媒活性で、ある程度高分子量のポリケトンを得られるが、重合時間を長くしても高性能材料とするために必要な固有粘度2以上のポリマーを得ることはできないという問題があった。

【0011】以上のように、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を原料とするポリケトンの製造方法において、高収量、かつ、高効率で高分子量のポリケトンを得る方法は未だ見出されていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の課題は、合成

が容易で、大量入手可能な触媒を少量用いることによって、短時間の内に高分子量のポリケトンの高い収量で製造する方法を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、触媒の存在下に液状媒体中で一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を重合せしめる方法に基礎をおくポリケトンの製造法について鋭意研究を重ねた結果、液状媒体が特定量の水を含有する場合にポリケトンの収量が顕著に高まり、同時に高分子量のポリケトンを得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

水の質量 (g)

$$\text{水の濃度(ppm)} = \frac{\text{水の質量 (g)}}{\text{全水溶性有機溶媒の体積 (ml) + 水の体積 (ml)}} \times 10^6 \quad (1)$$

【0016】(式中、有機溶媒及び水の体積は25℃における値である)

【0017】以下、本発明について詳細に説明する。分子量の高いポリケトンの高い収量で製造する、という本発明の目的は、従来の技術では二律背反する問題であり、これらを同時に達成することはできなかった。即ち、ポリケトンの収量を高めると、低い分子量のポリケトンしか得られず、逆に高い分子量のポリケトンを得ようとすると高い収量が達成できなかった。

水の質量 (g)

$$\text{水の濃度(ppm)} = \frac{\text{水の質量 (g)}}{\text{全水溶性有機溶媒の体積 (ml) + 水の体積 (ml)}} \times 10^6 \quad (1)$$

【0020】式中、有機溶媒及び水の体積は25℃における値である。

【0021】重合に際して、1～10000ppmの水を含有する液状媒体を用いると、高収量と高分子量が同時に達成できる理由は定かではないが、以下のように考えられる。即ち、液状媒体中に水を添加することにより、遷移金属化合物になんらかの働きかけがあり、エチレン性不飽和化合物と一酸化炭素の反応が促進され重合反応速度は加速される。しかしながら、水が存在すると、ポリマー末端に存在する金属に結びついた一酸化炭素にOH基が求核攻撃をしてM-COOHを形成する(Mは遷移金属)。COOHからは素早く二酸化炭素が脱離し、M-H(金属ヒドリド)が形成され、Hはポリマー末端と反応してポリマーの成長は止まる。

【0022】以上のような、水による停止反応の促進により高分子量のポリケトンを得るためには水の含率に上限があり、水を1～10000ppm含有する液状媒体を用いた時に高分子量のポリケトンが高い収量で得られる。水含率は好ましくは50～8000ppm、より好ましくは100～5000ppmである。より具体的に

【0014】即ち、本発明は、(a)第9族、第10族又は第11族遷移金属化合物及び(b)第15族の原子を有する二座配位子からなる有機金属錯体触媒の存在下に、液状媒体中で一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物とを共重合させてポリケトンを製造する方法であって、液状媒体が水溶性有機溶媒と水とからなり、液状媒体中における、数式(1)に示す水の濃度が1～10000ppmであることを特徴とするポリケトンの製造方法である。

#### 【0015】

【数2】

【0018】本発明は、液状媒体として、特定量の水を含有する水溶性有機溶媒を用いることによって、はじめて上記の二律背反する問題を解決したものである。この特定量の水とは、液状媒体中に含まれる1～10000ppmの水のことである。液状媒体中の水の濃度(ppm)は数式(1)で表される。

#### 【0019】

【数3】

は、遷移金属化合物(a)に対して1～20000倍モル量、酸の陰イオン(c)に対して1～1000倍モル量の水が含まれている場合、水による効果が一層向上する。水を全く含まないか、1ppm未満の場合は、分子量の高いポリケトンが得られるが収量が低くなる。水含率が10000ppmを越えると、ポリケトンの収量は向上するが、分子量が低くなる。

【0023】本発明における触媒は、周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版、1989)の(a)第9族、第10族又は第11族遷移金属化合物及び(b)第15族の原子を有する二座配位子からなるものである。好ましくは、(a)第9族、第10族又は第11族遷移金属化合物及び(b)第15族の原子を有する二座配位子に、第3成分として(c)酸の陰イオンを加えた触媒を挙げることができる。

【0024】(a)成分中の第9族遷移金属化合物の例としては、コバルト又はルテニウムの錯体、カルボン酸塩、リン酸塩、カルバミン酸塩、スルホン酸塩等を挙げることができ、その具体例としては酢酸コバルト、コバルトアセチルアセテート、酢酸ルテニウム、トリフルオ



ロ酢酸ルテニウム、ルテニウムアセチルアセテート、トリフルオロメタンスルホン酸ルテニウム等をあげることができる。第10族遷移金属化合物の例としては、ニッケル又はパラジウムの錯体、カルボン酸塩、リン酸塩、カルバミン酸塩、スルホン酸塩等を挙げることができ、その具体例としては酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトネート、塩化パラジウム、ビス(N, N-ジエチルカーバメート)ビス(ジエチルアミノ)パラジウム、硫酸パラジウム等を挙げることができる。

【0025】第11族遷移金属化合物の例としては、銅又は銀の錯体、カルボン酸塩、リン酸塩、カルバミン酸塩、スルホン酸塩等を挙げることができ、その具体例としては酢酸銅、トリフルオロ酢酸銅、銅アセチルアセトネート、酢酸銀、トリフルオロ酢酸銀、銀アセチルアセトネート、トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。これらの中で、安価で経済的に好ましい遷移金属化合物(a)は、ニッケル及び銅化合物であり、ポリケトン収量及び分子量の面から好ましい遷移金属化合物(a)はパラジウム化合物である。

【0026】第15族の原子を有する二座配位子(b)の例としては、2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル、2, 2'-ビ-4-ピコリン、2, 2'-ビキノリン等の窒素二座配位子；1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 3-ビス[ジ(2-メチル)ホスフィノ]プロパン、1, 3-ビス[ジ(2-イソプロピル)ホスフィノ]プロパン、1, 3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、1, 3-ビス[ジ(2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル)ホスフィノ]プロパン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)シクロヘキサン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、1, 2-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[[ジ(2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル)ホスフィノ]メチル]ベンゼン、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、2-ヒドロキシ-1, 3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン等のリン二座配位子等を挙げることができる。

【0027】これらの中で好ましい第15族の原子を有する二座配位子(b)は、第15族の原子を有するリン二座配位子であり、特にポリケトン収量の面から好ましいリン二座配位子は1, 3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、1, 2-ビス[[ジ

(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]メチル]ベンゼンであり、ポリケトン分子量という面からは、2-ヒドロキシ-1, 3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンであり、有機溶剤を必要とせず安全であるという面からは水溶性の1, 3-ビス[ジ(2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル)ホスフィノ]プロパン、1, 2-ビス[[ジ(2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル)ホスフィノ]メチル]ベンゼンであり、合成が容易で大量に入手が可能であり経済面において好ましいものは1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンである。

【0028】第3成分(c)の例としては、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のpKaが4以下の有機酸の陰イオン；過塩素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ヘテロポリ酸、テトロフルオロ硼酸、ヘキサフルオロリン酸、フルオロ硅酸等のpKaが4以下の無機酸の陰イオン；トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリスフェニルカルベニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等の硼素化合物の陰イオンを挙げることができる。

【0029】これらの中で好ましい第3成分(c)は、pKaが4以下の無機酸の陰イオンである。特に、ポリマー収量と分子量の両方の面から硫酸が最も好ましい。ここでpKaとは、酸の解離定数をKaとしたときの $pKa = -\log_{10} Ka$ で定義される数値で、値が小さいほど酸として強い。

【0030】一酸化炭素と上記エチレン性不飽和化合物との共重合は、上記(a)成分及び(b)成分、好ましくは(a)成分、(b)成分及び(c)成分からなる触媒によって引き起こされる。本触媒は、上記の各成分を接触させることによって生成する。接触させる方法としては任意の方法が採用でき、例えば、a)成分と(b)成分を予め反応させて錯体を形成させる方法、(a)、(b)及び(c)成分からなる触媒の場合には、適当な溶媒中で3成分を予め混合した溶液として用いる方法、重合系へ3成分を各々別々に供給して重合系内で接触させる方法等が挙げられる。

【0031】遷移金属化合物(a)の使用量は、選ばれるエチレン性不飽和化合物の種類や他の重合条件によってその好適な値が異なるため、一概にその範囲を定めることはできないが、通常、反応帯域の容量1リットル当たり0.001~100ミリモル、好ましくは0.01~10ミリモルである。反応帯域の容量とは、反応器の液相の容量をいう。配位子(b)の使用量も特に制限されないが、遷移金属化合物(a)1モル当たり、通常

0.1~10モル、好ましくは1~3モルである。第3成分(c)の使用量は、遷移金属化合物(a)1モル当たり、通常0.1~10000モル、好ましくは1~1000モルである。(a)成分(b)成分及び(c)成分からなる触媒にベンゾキノン、ナフトキノン等の有機酸化剤を添加してもよい。

【0032】本発明において、一酸化炭素と共重合するエチレン性不飽和化合物の例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、ビニルシクロヘキサン等の $\alpha$ -オレフィン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のアルケニル芳香族化合物；シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-エチルテトラシクロドデセン等の環状オレフィン；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；エチルアクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル酸エステル等を挙げることができる。これらのエチレン性不飽和化合物は単独又は複数種の混合物として用いられる。これらの中で好ましいエチレン性不飽和化合物は $\alpha$ -オレフィンであり、より好ましくは炭素数が2~4の $\alpha$ -オレフィン、最も好ましくはエチレンである。

【0033】エチレン性不飽和化合物の複数種を用いるときは、得られるポリケトン材料としての熱的安定性の面から成分の一つとしてエチレンを選択することが好ましく、より好ましくは、用いるエチレン性不飽和化合物総モル量中、エチレンを90%以上含ませることである。本発明の方法における一酸化炭素と上記エチレン性不飽和化合物の使用割合は、使用するエチレン性不飽和化合物の種類によって好適な値が異なるため、一概にその範囲を定めることができないが、通常(エチレン性不飽和化合物)/(一酸化炭素)のモル比が0.1~10、好ましくは0.3~4である。

【0034】本発明における液状媒体の成分として、各種の水溶性有機溶媒が使用可能であり、エチレン性不飽和化合物と一酸化炭素を溶解することが可能であれば特に制限はない。好ましい水溶性有機溶媒として、 $R_1-OH$ 、 $NR_1R_2R_3$ 、 $R_1R_2C=O$ 、 $R_1-O-R_2$ 及び $R_1-CONH-R_2$ から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はH又は有機基、有機基としてアルカン類等の脂肪族や芳香族が挙げられる。

【0035】水溶性有機溶媒の具体例として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類； $m$ -クレゾール等のフェノール類；アニリン等のアミン類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグラ

イム等のエーテル類；アセトニトリル等のニトリル類；酢酸、酢酸メチル等のエステル類等を挙げることができ、これらは単独又は複数種の混合溶媒として用いられる。経済性や取り扱いの安全性等の面から、好ましい水溶性有機溶媒はアルコール類であり、より好ましくはメタノールである。

【0036】本発明の実施に当たって、重合法としては、液状媒体を使用する溶液重合法、懸濁重合法、少量のポリマーに高濃度の触媒溶液を含浸させる気相重合法などが用いられる。重合はバッチ式又は連続式のいずれであってもよい。重合に用いる反応器は、公知のものをそのまま、又は手を加えて使用することができる。重合温度については特に制限はなく、一般に40~180℃、好ましくは50~120℃が採用される。重合時の圧力についても制限はないが、一般に常圧~20MPa、好ましくは1~10MPaである。

【0037】本発明の製造方法によってえられたポリケトンは、固有粘度2以上の高分子量体である点に大きな特徴がある。このような高分子量のポリケトンを繊維の製造に用いた場合には、延伸倍率を高くすることができ、高強度、高弾性率のポリケトン繊維が得られる。本発明により得られるポリケトンの固有粘度は3以上がより好ましく、最も好ましくは4以上、更に好ましくは6以上である。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明を実施例等により具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例に用いたメタノール及びテトラヒドロフランは、有機合成用脱水溶媒であり、重合前に乾燥窒素気流下において硫酸マグネシウム又はナトリウムによって脱水した完全乾燥溶媒を用いた。硫酸は試薬特級96%硫酸であり、4%の水分を含んでいることを考慮して、実施例記載の水含率になるようにして重合を行った。

【0039】本発明に用いられる各測定値の測定方法は次の通りである。

(1) 固有粘度

固有粘度 $[\eta]$ は次の定義式に基づいて求められる値である。

$$[\eta] = \frac{1}{C} \ln \frac{T}{t} \quad (T-t) / (t \cdot C) \\ C \rightarrow 0$$

式中、 $t$ 及び $T$ は純度98%以上のヘキサフルオロイソプロパノール及びヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の25℃における粘度管の流過時間、 $C$ は上記溶液100ml中のグラム単位による溶質質量値である。

【0040】(2) 触媒活性

数式(2)に示す、パラジウム1グラム当たりの単位時間におけるポリケトンの収量を表す。

【0041】

【数4】

触媒活性(kg/g - Pd · hr) =

ポリケトン収量(kg)

(2)

Pd のモル量(mol) × Pd の原子量(g/mol) × 重合時間(hr)

【0042】

【実施例1】酢酸パラジウム2.5マイクロモル、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン3マイクロモル及び硫酸50マイクロモルを、水3860ppmを含んだメタノール水混合溶媒25mlに溶解し、この溶液を窒素置換したステンレス製100ml容のオートクレーブに装入した。オートクレーブを密閉後、内容物を攪拌しながら加温し、内温が80℃に達した時点で一酸化炭素とエチレンの等モル混合気体をオートクレーブ内圧が5.5MPaになるまで加えた。内温を80℃、内圧を5.5MPaに保ちながら、1時間攪拌を続けた。冷却後、オートクレーブ内の気体をバージし、内容物を取り出した。反応溶液を濾過し、メタノールで数回洗浄後、減圧乾燥し、重合体1.90gを得た。

【0043】<sup>13</sup>C-NMR及びIRの結果からこの重合体を実質的に一酸化炭素由来の繰り返し単位とエチレン由来の繰り返し単位からなるポリケトンであることが確かめられた。触媒活性は7.2kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は2.40dl/gという高い値であった。これらの結果をまとめたものを、以下の実施例及び比較例の結果と共に表1に示す。

【0044】

【実施例2】実施例1におけるリン配位子を1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンに替え、重合時間を30分間とした以外は実施例1と同様に操作したところ、0.93gのポリケトンを得た。触媒活性は7.0kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は3.30であった。

【0045】

【比較例1】実施例1における混合溶媒の水含率を5000ppmに替えた以外は実施例1と同様に操作したところ、2.06gのポリケトンを得た。触媒活性は7.8kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は1.30という低い値であった。

【0046】

【比較例2】実施例1における混合溶媒の水含率を12000ppmに替えた以外は実施例2と同様に操作したところ、2.63gのポリケトンを得た。触媒活性は9.9kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は0.90であった。

【0047】

【実施例3】実施例1における混合溶媒の水含率を100ppmに替えた以外は実施例1と同様に操作したところ、1.56gのポリケトンを得た。触媒活性は5.9kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は2.72であった。

ろ、1.56gのポリケトンを得た。触媒活性は5.9kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は2.72であった。

【0048】

【実施例4】実施例1における混合溶媒の水含率を8000ppmに替えた以外は実施例1と同様に操作したところ、1.96gのポリケトンを得た。触媒活性は7.4kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は2.09であった。

【0049】

【実施例5】酢酸パラジウム50マイクロモル、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンを60マイクロモル及び硫酸1ミリモルを水を3860ppm含んだメタノール水混合溶媒1000mlに溶解した溶液を、窒素置換したステンレス製2000ml容オートクレーブに装入した。オートクレーブを密閉後、内容物を攪拌しながら加温し、内温が70℃に達した時点で一酸化炭素とエチレンの等モル混合気体をオートクレーブ内圧が5.5MPaになるまで加えた。内温を70℃、内圧を5.5MPaに保ちながら、30分間攪拌を続けた。冷却後、オートクレーブ内気体をバージし、内容物を取り出した。反応溶液を濾過し、メタノールで数回洗浄後、減圧乾燥し、重合体15.9gを得た。触媒活性は6.0kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は3.03dl/gであった。

【0050】

【比較例3】実施例5における混合溶媒の水含率を12000ppmに替えた以外は実施例5と同様に操作したところ、23.3gのポリケトンを得た。触媒活性は8.8kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は0.80であった。

【0051】

【実施例6】実施例5における重合時間を4時間に替えた以外は実施例5と同様に操作したところ、127gのポリケトンを得た。触媒活性は6.0kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は6.45であった。

【0052】

【比較例4】実施例6における混合溶媒の水含率を12000ppmに替えた以外は実施例6と同様に操作したところ、190gのポリケトンを得た。触媒活性は9.0kg/g-Pd·hrに相当し、[η]は0.92という低い値であった。この後重合時間を延ばしても[η]2以上のポリマーを得ることはできなかった。



## 【0053】

【実施例7】実施例1における硫酸をトリフルオロ酢酸(TFA)に替えた以外は実施例1と同様に操作したところ、1.45gのポリケトンを得た。触媒活性は5.5kg/g-Pd·hrに相当し、 $[\eta]$ は2.02であった。

## 【0054】

【比較例5】実施例1における混合溶媒の代わりにメタノールを用い、硫酸をトリフルオロ酢酸とした以外は実施例1と同様に操作したところ、1.12gのポリケトンを得た。触媒活性は4.2kg/g-Pd·hrに相当し、 $[\eta]$ は1.92であった。

## 【0055】

【実施例8】実施例1における水溶性溶媒をテトラヒドロフラン(THF)に替えた以外は実施例1と同様に操作したところ、1.54gのポリケトンを得た。触媒活性は5.8kg/g-Pd·hrに相当し、 $[\eta]$ は2.87であった。

## 【0056】

【実施例9】実施例6で重合したポリケトンを塩化カルシウム40質量%/塩化亜鉛22質量%を含有する水溶液に添加し、80℃で2時間攪拌後さらに90℃で1時間溶解しポリマー濃度6.5質量%のドープを得た。得られたドープを80℃に加温し、20 $\mu$ mのフィルターでろ過した後に、紡口径0.15mm $\phi$ 、L/D=1、ホール数50の紡口から、吐出量4.4cc/分の速度で吐出し、長さ10mmのエアーギャップを通した後に、2質量%の塩化カルシウム、1.1質量%の塩化亜鉛及び0.1質量%の塩酸を含有する、-2℃の水からなる凝固浴中に導入した。吐出されたドープを凝固浴中で凝固させて、得られた凝固糸を引き取り速度5m/分で引き取った。

で引き取った。

【0057】引き取ったポリケトン凝固糸を、引き続き温度30℃、濃度2質量%の塩酸水溶液の流れる直径300mmの2組のロール上を(ロール表面速度=5m/分)30ラップ通して酸洗浄し、さらに40℃の水が流れる直径300mmの2組のロール上を(ロール表面速度=5m/分)30ラップ通して仕上げ洗浄を行った後、速度5m/分で巻き取った。紡糸性は良好で糸切れや毛羽等のトラブルは一度も無かった。

【0058】得られた糸条を簡易脱水した後に225℃で定長乾燥を行い未延伸糸とし、引き続き225℃/240℃/250℃/255℃の4段階でトータル17.2倍の延伸を行った。この延伸糸は、引っ張り強度19.2cN/dtex、初期弾性率451cN/dtexという高い強度と高い弾性率を有していた。

## 【0059】

【比較例6】比較例4で重合したポリケトンを塩化カルシウム40質量%/塩化亜鉛22質量%を含有する水溶液に添加し、80℃で2時間攪拌後さらに90℃で1時間溶解しポリマー濃度18質量%のドープを得た。このドープを実施例9と同じ処方で紡糸を行った。紡糸性は不良で紡糸中に毛羽、単糸切れが多発した。引き続きこの糸を実施例9と同じ条件で定長乾燥、延伸を行った。延伸性は極めて不良で延伸時に毛羽や断糸が多発したためトータルで7.3倍の延伸しかできなかった。この延伸糸は、毛羽が多発していて品位が悪く、引っ張り強度は5.8cN/dtex、初期弾性率は75cN/dtexであり、産業資材用繊維としては全く不十分な物性であった。

## 【0060】

【表1】

	水含率 (ppm)	酸	配位子	水溶性溶媒	重合温度 (℃)	重合時間 (時間)	触媒活性 (kg/g-Pd·hr)	固有粘度 $[\eta]$
実施例1	3860	硫酸	dp	メタノール	80	1.0	7.2 ◎	2.40 ◎
実施例2	3860	硫酸	dm	メタノール	80	0.5	7.0 ◎	3.30 ◎
実施例3	100	硫酸	dp	メタノール	80	1.0	5.9 ○	2.72 ◎
実施例4	8000	硫酸	dp	メタノール	80	1.0	7.4 ◎	2.09 ◎
実施例5	3860	硫酸	dp	メタノール	70	0.5	6.0 ○	3.03 ◎
実施例6	3860	硫酸	dp	メタノール	70	4.0	6.0 ○	6.45 ◎
実施例7	3860	TFA	dp	メタノール	80	1.0	5.5 ○	2.02 ○
実施例8	3860	硫酸	dp	THF	80	1.0	5.8 ○	2.87 ◎
比較例1	50000	硫酸	dp	メタノール	80	1.0	7.8 ◎	1.30 ×
比較例2	120000	硫酸	dp	メタノール	80	1.0	9.9 ◎	0.90 ×
比較例3	120000	硫酸	dp	メタノール	70	0.5	8.8 ◎	0.80 ×
比較例4	120000	硫酸	dp	メタノール	70	4.0	9.0 ◎	0.92 ×
比較例5	0	TFA	dp	メタノール	80	1.0	4.2 ×	1.92 ○

dp: 1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン

dm: 1, 3-ビス(ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ)プロパン

## 【0061】

【発明の効果】本発明によると、一酸化炭素とオレフィ

ンという安価な原料から、産業用資材として極めて有用な、高い分子量を有するポリケトンを、高収量で、短時

!(9) 002-31704 P2002-315\$8

間に、安価に製造することができる。